

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-082629

(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

(21)Application number : 07-259531

(71)Applicant : SOLTEC:KK  
ESASHI MASAKI

(22)Date of filing : 13.09.1995

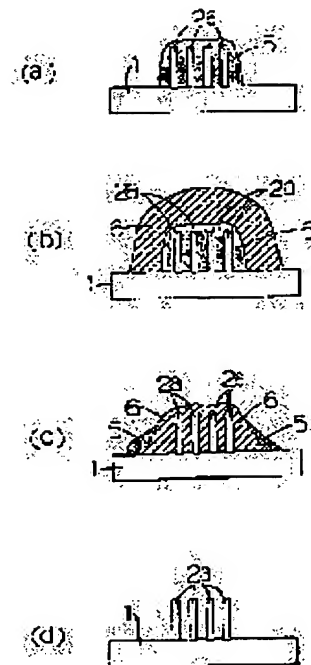
(72)Inventor : YAMASHITA YOSHIO  
ESASHI MASAKI

## (54) FORMING METHOD OF RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To effectively avoid the pattern collapse thereby enabling the product in high yield to be manufactured in the case of forming a resist pattern especially in the case of forming crowded fine resist patterns or in high aspect ratio.

**SOLUTION:** Within the development step of resist pattern, after the development and rinsing steps, fluorine base inert solution 6 in a specific weight exceeding 1.5 and surface tension not exceeding 20dyne/cm is used to be replaced with another rinsing solution 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2875193

[Date of registration] 14.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82629

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 0 1 L 21/30

技術表示箇所

5 7 0  
5 6 9 F

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-259531

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

(71) 出願人 000132770

株式会社ソルテック

東京都文京区湯島3丁目31番1号

(71) 出願人 000167989

江刺 正喜

宮城県仙台市太白区八木山南1丁目11番地  
9

(72) 発明者 山下 吉雄

東京都文京区湯島3丁目31番1号 株式会  
社ソルテック内

(72) 発明者 江刺 正喜

宮城県仙台市太白区八木山南1丁目11番  
9号

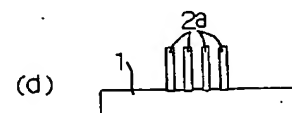
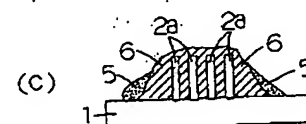
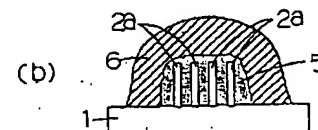
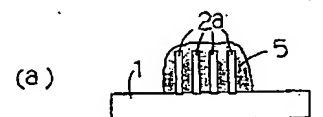
(74) 代理人 弁理士 佐藤 英世

(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターン形成時、特に密集した微細なレジストパターン、或いは高アスペクトなレジストパターンの形成時に、パターン倒れを有効に防止し、それによって歩留りの高い製品を得られるようにしようとするものである。

【解決手段】 レジストの現像工程で、現像・リンス後、比重1.5以上で表面張力20dyns/cm以下のフッ素系不活性液体6を用い、リンス液5と置換する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レジストの現像工程で、現像後又は現像・リンス後、比重1.5以上で表面張力 $20\text{ dyn s/cm}$ 以下のフッ素系不活性液体を用い、現像液又はリンス液と置換することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1記載のレジストパターン形成方法において、フッ素系不活性液体を現像液又はリンス液と置換する際に、それらの液体を振動させながら置換することを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1乃至2記載のレジストパターン形成方法において、フッ素系不活性液体を現像液又はリンス液と置換する際に、減圧下で現像液又はリンス液を選択的に除去することを特徴とする請求項1乃至2記載のレジストパターン形成方法。

【請求項4】 請求項1乃至3記載のレジストパターン形成方法において、現像液に水溶性の液体を用いると共に、水に溶解し、水の表面張力を下げる有機溶媒や界面活性剤を添加したリンス液を用い、該フッ素系不活性液体と置換することを特徴とする請求項1乃至3記載のレジストパターン形成方法。

【請求項5】 請求項1乃至4記載のレジストパターン形成方法において、フッ素系不活性液体として、カーボン数が4～12のフルオロカーボンを用いることを特徴とする請求項1乃至4記載のレジストパターン形成方法。

【請求項6】 請求項1記載のレジストパターン形成方法において、フッ素系不活性液体と現像液又はリンス液とを置換する場合に、該現像液又はリンス液が無極性であって、前記フッ素系不活性液体と混ざり合うことで置換が行われることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、ULSI、半導体素子、表面弾性波素子、量子効果素子、超伝導素子、マイクロマシーンパーツ（マイクロギヤ等）、電子回路部品、光電子素子等の製造におけるレジストパターン形成方法に関し、特に微細なパターン又はアスペクト比の高いパターン形成時におけるパターン倒れを有効に防止せんとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ULSIの高集積化の要求と共に、極限的な微細レジストパターンの形成が求められており、現在最小寸法 $0.1\mu\text{m}$ 以下のレジストパターン形成が盛んに検討されている。一方で膜厚が厚く、且つ微細なパターンの形成方法についても研究が行なわれており、例えば、マイクロマシン作製のため、膜厚の厚いレジスト（例えば $100\mu\text{m}$ ）を用いてアスペクト比の極めて高いレ

2

ジストパターンを形成する技術開発も進められている。

【0003】 更にレジストパターンの露光方法としては、g線、i線等の紫外光、KrF、ArF等のエキシマレーザー光、電子線、荷電粒子、X線等種々の線源が用いられているが、その現像には液体現像液を用いたウェット現像方法が主に用いられている。このウェット現像は、工程の簡便さというメリットと共に、リンス液による洗浄を伴うためクリーンな処理になることから、今後もその改良・発展が予想される。

【0004】 図4はレジストパターン現像時にウェット現像法を実施する従来のレジストパターン形成工程の一例を示している。即ち同図(a)に示される様に、基板1上にレジスト2を塗布し、次に同図(b)に示される様に、所望のパターンの形成されたマスク3を近接させて該パターンの露光を行なう。或いはレンズ（図示なし）を介して該パターンの露光を行なう。この露光々としては、紫外光、遠紫外光、X線、電子線、荷電粒子線等が用いられる。更に同図(c)に示される様に該レジスト2を現像液4に浸し、感光領域と非感光領域におけるレジスト2の現像液4に対する溶解速度差を利用してレジストパターン2aを形成する。そして同図(d)に示される様にリンス液5により現像液及び該現像液に溶解したレジストを洗い流す。最後に同図(e)に示される様に、リンス液5を乾燥させてレジストパターン2aを完成する。普通この乾燥は、基板1を高速で回転して行なうスピン乾燥により行なわれる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の方法でレジストパターンを形成した場合、微細なパターン（例えばパターン幅が $0.2\mu\text{m}$ 以下のパターン）や、アスペクト比（レジスト高さ／レジストパターン幅）の高いパターンでは、図5(a)に示される様に、近接したパターン20a、20b、20cの上部が寄り集まったり、同図(b)(c)に示される様に、近接したパターン21a、22aが他のパターン21b、22bにもたれ掛かる様にして倒れる等、パターン倒れの発生頻度が高くなる。

【0006】 従って素子を高密度に集積し或いはコンパクトな製品を作るために、微細なパターンを微細な間隔で配置する場合、パターン倒れによって所望のレジストパターンが形成できなくなり、製品の歩留り低下、信頼性低下に直結することになる。

【0007】 本発明は従来技術の以上の様な問題に鑑み創案されたもので、レジストパターン形成時、特に密集した微細なレジストパターン、或いは高アスペクトなレジストパターンの形成時に、パターン倒れを有効に防止し、それによって歩留りの高い製品を得られるようにしようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の開発経緯につき、以下詳述する。レジストのパターン倒れが現像液の

10

20

30

40

50

滴下からリンス液の乾燥までの工程のうちに生ずることはこれまでに明らかとなっていたが、更に本発明者等が追究したところ、リンス液が乾燥する時にレジストパターン倒れが発生することがわかった。そして検討を重ねた結果、以下のことが明らかとなった。

【0009】即ち、リンス液が乾燥する時、隣接するパターン2a、2b間に溜るリンス液は、図6に示される様に、その表面が窪んだ状態になる。この状態におけるリンス液内部に発生する力Fは次式数1で表わされる。

【0010】

【数1】  $F = \sigma / R$

【0011】液面が窪んでいることから、内部に発生する力は負圧による力であり、壁面に相当するパターン2a、2b間には引力が働く。尚、 $\sigma$ は液体の表面張力で、Rは接触面の一点における曲率半径である。

【0012】この負圧による力Fが、寄り添うようにしてパターン倒れを生ずる原因であることがわかった。パターン間隔が狭い場合、液体面は表面張力によって一様な曲率の弧を描く。パターン間隔をd、接触角を $\theta$ とすると、曲率半径Rは次式数2の様になる。

【0013】

【数2】  $R = d / (2 \cdot \cos \theta)$

【0014】従って力Fは、上記式数1及び2により求まるものとなり、パターンが微細になればなる程、パターン間隔dに反比例して引力が増す。

【0015】パターンが微細になる程、パターン倒れが増え、又膜厚の薄い（アスペクト比の小さな）パターンまでもパターン倒れが生ずる。

【0016】そこで本発明の基本的な考え方としては、表面張力 $\sigma$ が作用しないようにすることで、この力Fの発生を抑え、パターン倒れを防止せんとするものである。そのための具体的構成としては、レジストの現像工程で、現像後（現像液とリンス液を兼ねるキシレン等を使用すると、現像と同時にリンスも一緒に行われることになるため、現像後とした）又は現像・リンス後、図1

に示すように、比重1.5以上で表面張力20 dyns/cm以下のフッ素系不活性液体6を用い、現像液（上述のように現像液とリンス液を兼ねるものがあるため現像液とした）又はリンス液5と置換することを基本的特徴としている。このようにフッ素系不活性液体6は比重が大きくて、同図(b)(c)に示すように、現像液又はリンス液5と置換し易く、且つ一旦置換された後は表面張力が著しく低くなり、上記力Fの発生が抑えられ、同図(d)のように、パターン倒れを防止することが可能となる。

10

【0017】フッ素系不活性液体を現像液又はリンス液と置換する際に、それらの液体を振動させながら行くと、置換し易くなる。

【0018】また現像液又はリンス液（水など）より沸点の高いフッ素系不活性液体を用いれば、減圧下で現像液又はリンス液のみを選択的に除去でき、その置換が容易になる。

20

【0019】現像液に水溶性の液体を用いると共に、水に溶解し、水の表面張力を下げる有機溶媒や界面活性剤を添加したリンス液を用い、該フッ素系不活性液体と置換するようにすると良い。これは、予め表面張力を下げしておくことで更に置換がし易くなるためである。

【0020】上記のようなフッ素系不活性液体として、カーボン数が4～12のフルオロカーボンを用いると良い。例えば下記表1に示すように、 $C_5F_{12}$ や $C_6F_{14}$ 等のフルオロカーボンは、水の比重1.0に比べて1.6及び1.7と大きく、また水の表面張力72 dyns/cmに比べてその表面張力は10乃至12 dyns/cmと極めて小さい。このようにフルオロカーボンは表面張力が小さい上に比重が大きく、また現像液或いはリンス液である水や溶剤には溶けず、疎水性であって、レジスト表面となじみが良いので、現像液又はリンス液と置換がし易い。

【0021】

【表1】

	比 重	表面張力(dyns/cm)
$C_5F_{12}$	1.6	10
$C_6F_{14}$	1.7	12
水	1.0	72

【0022】更に現像液又はリンス液とフッ素系不活性液体とを置換するといった場合、水やアルコール等のような極性液体を現像液やリンス液として用いると、フッ素系不活性液体と混ざり合わないために上述のように置換が進行するが、そればかりではなく、キシレンやノルマルヘキサン、或いは石油エーテルのような無極性液体を現像液又はリンス液として用いると、図2に示すように、フッ素系不活性液体とよく混ざり合って置換が進行

50

する（特に同図(c)のように混ざり合う）ことにもなる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下本発明法の実施の形態につき詳述する。

【実施例1】シリコンウェハ上にZEP-520（日本ゼオン製レジストの商品名で、成分はメチルメタクリレートと $\alpha$ -クロロフェニルメタクリレートの共重合体）

を1500回転で塗布し、190℃で10分間ホットプレート上でプリベークを行った。レジスト膜厚は600nmであった。このサンプルはSiNメンブレン(2μm厚)と窒化タングステンWN吸収体(0.55μm厚)からなるX線マスクを用い、X線露光を行った。X線露光は、波長0.5~1.2nmで中心波長0.7nmのX線が得られるビームラインにて、1気圧ヘリウム雰囲気で行った。マスクとウェハのギャップは10μmとし、またドーズ量(露光量)は600mJ/cm<sup>2</sup>とした。露光終了後、キシレン(現像液とリンス液を兼ねる)にて現像を23℃で120秒行い、窒素ブロアにて乾燥した。パターンをSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察したところ、80nmライン&スペースと100nmライン&スペースのパターンは、解像されたが倒壊していた。これに対し120nmライン&スペースのパターンは正常であった。

【0024】〔実施例2〕実施例1と同様にシリコンウェハ上にレジストの塗布、プリベーク、露光を行ったサンプルをキシレンにて現像した後、レジスト表面を乾燥させないでフルオロカーボン(C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)中に移動した。しかる後、窒素ブロアにて表面を乾燥させた。SEMで観察したところ、100nm、80nmのライン&スペースは良好に解像され、パターン倒れは観察できなかった。

【0025】〔実施例3〕OAP(東京応化製、成分ヘキサメチレンジシラザン)にて表面処理したシリコンウェハ上にSAL601(シップレイ製レジスト)を4000回転で塗布し、100℃で2分間ホットプレート上でプリベークを行った。レジスト膜厚は600nmであった。このサンプルはSiNメンブレン(2μm厚)とWN吸収体(0.55μm厚)からなるX線マスクを用い、X線露光を行った。X線露光は上記ビームラインにて、1気圧ヘリウム雰囲気で行った。その時のマスクとウェハのギャップは10μmとし、ドーズ量は200mJ/cm<sup>2</sup>とした。露光終了後、110℃にて120秒間ベークを行った。しかる後NMD-W(2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、東京応化製)にて現像を23℃で5分間行い、純水にて30秒間リンスした後、窒素ブロアにて乾燥した。パターンをSEMにて観察したところ、100nmライン&スペースと120nmライン&スペースのパターンは、解像されたが倒壊していた。これに対し150nmライン&スペースのパターンは正常であった。

【0026】〔実施例4〕実施例3と同様にシリコンウェハ上にレジストの塗布、プリベーク、露光及び露光後ベークまで行ったサンプルをNMD-Wにて5分間現像し、純水にて30秒間リンスした後、レジスト表面を濡らしたままフルオロカーボン(C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>NO)中に移動し、超音波発信器にて液に振動を与えた。この時水が上層に浮遊してきたので除去した。しかる後、サンプルを

取り出し、窒素ブロアにて乾燥させた。SEMで観察したところ、100nmのライン&スペースは良好に解像され、パターンは正常であった。

【0027】〔実施例5〕実施例3と同様にシリコンウェハ上にレジストの塗布、プリベーク、露光、露光後ベーク、現像及びリンスしたサンプルを乾かさずにメタノール1に対して純水5からなる溶液に浸漬し、表面を濡らしたままフルオロカーボン(C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>NO)中に移動した。液を攪拌した後、表面の水溶液を除去し、サンプルを取り出し、乾燥させた。SEMで観察したところ、100nmのライン&スペースは良好に解像され、パターンは正常であった。

【0028】〔実施例6〕実施例3と同様にシリコンウェハ上にレジストの塗布、プリベーク、露光及び露光後ベークまで行ったサンプルを真空機能を持つ現像装置に搬入した。NMD-Wにて5分間現像し、純水でリンスした後、乾燥させないでフルオロカーボン(C<sub>10</sub>F<sub>18</sub>)を注入した。減圧にて水を除去した後、減圧を保持したまま温度を60℃に上昇し、当該フルオロカーボンを除去した。SEMで観察したところ、100nmのライン&スペースは解像され、パターンは正常であった。

【0029】図3に示すように、現像液又はリンス液5上にフッ素系不活性液体6を添加した場合、同図(c)のように、レジストパターン2aが粗であるところは、現像液又はリンス液5とフッ素系不活性液体6が置換され易いが、密なところでは現像液又はリンス液5の表面張力により、置換しにくい。その場合、現像液又はリンス液5とフッ素系不活性液体6とを攪拌等により振動させたり、残留した現像液又はリンス液5にフッ素系不活性液体6の液流を注入する等により圧力を加えたり、又は基板を回転させる等することで、同図(d)のように置換がスムーズに促進される。

【0030】

【発明の効果】以上詳述した本発明のパターン形成方法によれば、現像液又はリンス液より比重が大きく、且つ表面張力の小さなフッ素系不活性液体を該現像液又はリンス液と置換(これらが混ざり合う場合も含む)するようにしているため、置換後はパターン間で表面張力が殆ど作用せず、負圧による力の発生を抑え、パターン倒れが発生しにくくなる。従って微細なレジストパターンや高アスペクトなレジストパターンを形成する時に頻発していたパターン倒れを有効に防止できるようになり、その結果歩留りの高い製品を製造することが可能となる。またフッ素系不活性液体を現像液又はリンス液と置換する際に、それらの液体を振動させながら、或いは液流による圧力をかけながら、更には基板を回転させる等して行くと、置換し易くなる。そして現像液又はリンス液より沸点の高いフッ素系不活性液体を用いれば、減圧下で現像液又はリンス液のみを選択的に除去でき、その置換が容易になる。更に現像液に水溶性の液体を用いると共

に、水に溶解し、水の表面張力を下げる有機溶媒や界面活性剤を添加したリンス液を用い、該フッ素系不活性液体と置換するようにすれば、予め表面張力を下げていることによって置換がし易くなる。上記のようなフッ素系不活性液体として、カーボン数が4～12のフルオロカーボンを用いると、水の比重に比べてその比重は大きく、また水の表面張力に比べてその表面張力は極めて小さいため、更に現像液又はリンス液である水や溶剤には溶けず、疎水性であって、レジスト表面となじみが良いため、現像液又はリンス液と置換がし易い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のレジストパターン形成工程の一例を示す工程説明図である。

【図2】同じく本発明のレジストパターン形成工程の一例を示す工程説明図である。

【図3】本発明のレジストパターン形成工程で置換時に振動を加える等して該置換が進行し易くなった状態を示す説明図である。

【図4】レジストパターン現像時にウェット現像法を実施する従来のレジストパターン形成工程の一例を示す工

程説明図である。

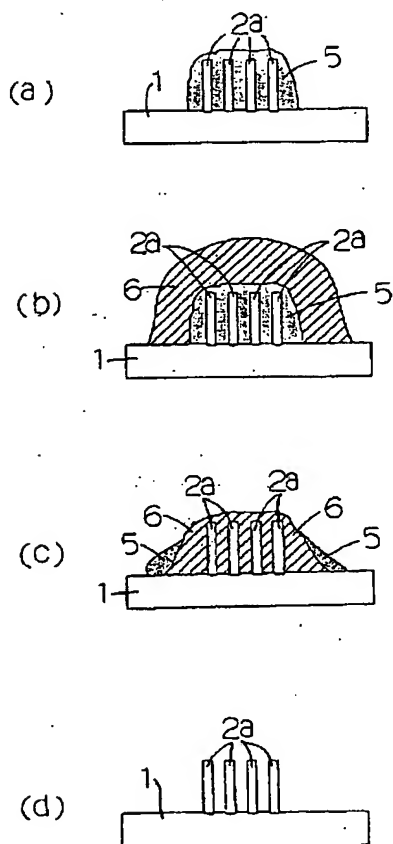
【図5】代表的なレジストパターン倒れの状態を示す説明図である。

【図6】リンス液乾燥時に隣接するパターン間に溜るリンス液の状態を示す説明図である。

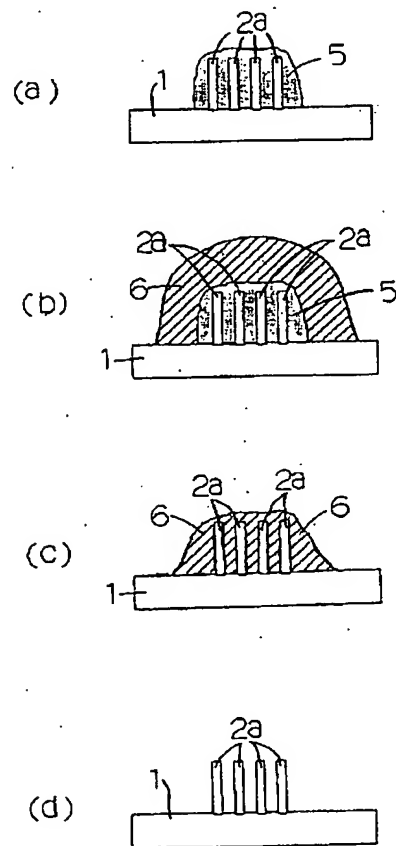
#### 【符号の説明】

1	基板
2	レジスト
2a、2b、20a、20b、20c、21a、21b、22a、22b	レジストパターン
3	マスク
4	現像液
5	リンス液
6	フッ素系不活性液体

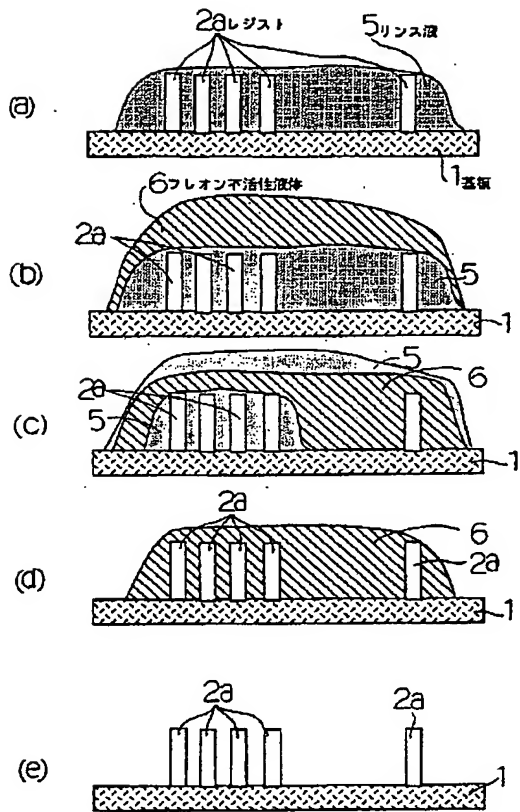
【図1】



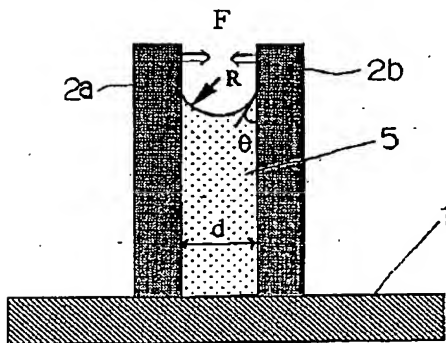
【図2】



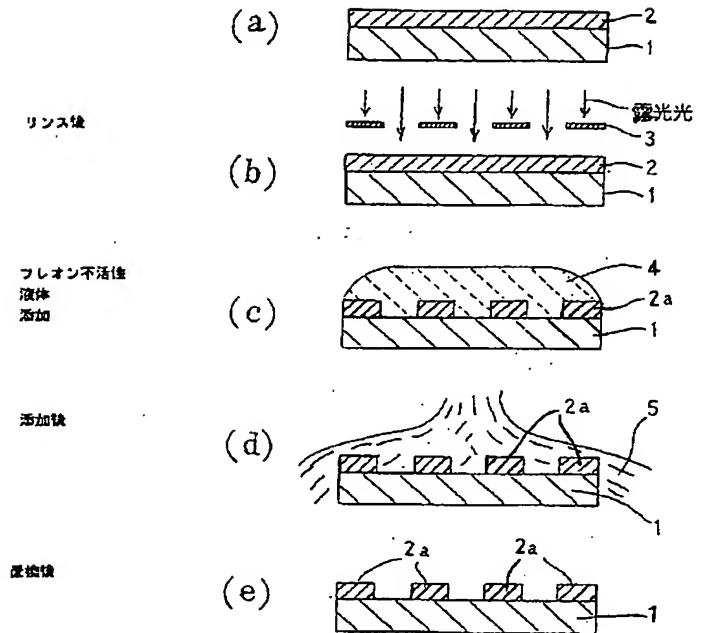
【図3】



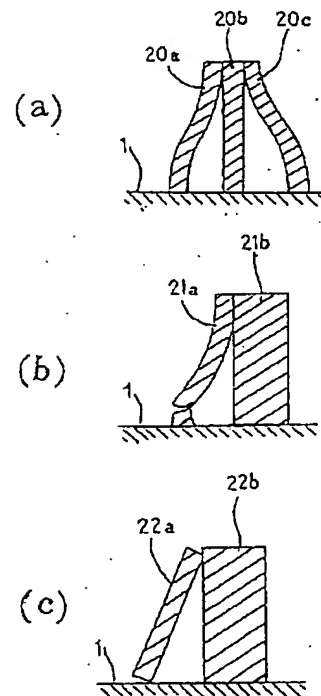
【図6】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**